

(J)

L2 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
AN 2001-461632 [50] WPINDEX
DNC C2001-139765

TI Aqueous dispersion of resin for use as primer for coating material,
comprises carboxylic acid modified chlorinated polyolefin and carboxylic
acid modified ethylene vinyl acetate copolymer.

DC A18 A81 A82 G02 G03

PA (NISE-N) NIPPON SEISHI KK

CYC 1

PI JP 2001163984 A 20010619 (200150) * 8 C08J003-05 <--
JP 3470331 B2 20031125 (200401) 8 C08L023-26

ADT JP 2001163984 A JP 1999-344158 19991203; JP 3470331 B2 JP 1999-344158
19991203

FDT JP 3470331 B2 Previous Publ. JP 2001163984

PRAI JP 1999-344158 19991203

IC ICM C08J003-05; C08L023-26

ICS C08F008-46; C08K003-00; C08K005-00; C09D005-00; C09D005-02;
C09D007-12; C09D123-26; C09D123-28

AB JP2001163984 A UPAB: 20010905

NOVELTY - An aqueous dispersion of resin comprises mixture of (a)
carboxylic acid modified chlorinated polyolefin containing chlorine
content of 15-35 weight percent (wt.%) and (b) carboxylic acid modified
ethylene vinyl acetate copolymer. The resin is dispersed using alkali and
non-ionic surfactant.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for
primer for coating material or adhesive for polyolefin base material,
containing aqueous dispersion.

USE - As primer for coating material and adhesive used for polyolefin
base materials such as ethylene vinyl acetate copolymer (all claimed),
polypropylene and polyethylene. Also useful as primer for ink and the
ethylene vinyl acetate copolymer coated base material is used for shoes.

ADVANTAGE - The dispersion has excellent adhesion, solvent resistance
and forms uniform coating film. The dispersion has excellent adhesive
strength towards ethylene vinyl acetate resins.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-E02E; A04-F01A1; A04-G10; A08-S01; A10-E04A; A11-B05; A11-C04B2;
A12-B07; G02-A05E

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(3)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-163984

(P 2 0 0 1 - 1 6 3 9 8 4 A)

(43) 公開日 平成13年 6 月19日 (2001. 6. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/05	CES	C08J 3/05	CES 4F070
C08F 8/46		C08F 8/46	4J002
C08K 3/00		C08K 3/00	4J038
5/00		5/00	4J100
C08L 23/26		C08L 23/26	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-344158

(22) 出願日 平成11年12月 3 日 (1999. 12. 3)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 光井 秀明

山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙

株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 藤高 央全

山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙

株式会社化成品開発研究所内

(74) 代理人 100074572

弁理士 河澄 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性分散液

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系樹脂の成型又はフィルムに対し、塗料、インキ又は接着剤のプライマー用途として優れた付着性、塗膜外観、耐溶剤性を有し、かつ柔軟性の良好な塗膜を与える水性分散液の提供。

【解決手段】 塩素含有率が15～35重量%であるカルボン酸変性塩素化ポリオレフィンとカルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体を90/10～10/90の比率である混合物から成り、塩基性物質で中和し、非イオン界面活性剤を使って、水に分散させた水性分散液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂の水性分散液において、該樹脂成分が(A)塩素含有率が15～35重量%であるカルボン酸変性塩素化ポリオレフィンと(B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体の混合物から成り、塩基性物質、非イオン界面活性剤を使って水に分散させたことを特徴とする水性分散液。

【請求項2】 前記樹脂成分の混合割合(A)/(B)が90/10～10/90である請求項1記載の水性分散液。

【請求項3】 (A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンの酸価が10～100である請求項1又は2記載の水性分散液。

【請求項4】 (A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンの数平均分子量が2000～40000である請求項1～3いずれか1項記載の水性分散液。

【請求項5】 (B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体の酸価が1～60である請求項1～4いずれか1項記載の水性分散液。

【請求項6】 (B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体において、酢酸ビニルがその共重合体の5～60重量%である請求項1～5いずれか1項記載の水性分散液。

【請求項7】 請求項1～6いずれか1項記載の水性分散液を用いたポリオレフィン基材用の塗料用プライマー。

【請求項8】 請求項1～6いずれか1項記載の水性分散液を用いたポリオレフィン基材用の接着剤用プライマー。

【請求項9】 前記ポリオレフィン基材がエチレン-酢酸ビニル共重合体である請求項7記載の塗料用プライマー。

【請求項10】 前記ポリオレフィン基材がエチレン-酢酸ビニル共重合体である請求項8記載の接着剤用プライマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの保護又は美粧を目的に得られる塗料用樹脂組成物、又は接着剤に関する水性分散液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂は、化学的安定性が高く、廉価であり、物性のバランスに優れていて、リサイクルが可能である等の理由により、その使用量は自動車部品、家庭用電化製品、家庭用雑貨類向け成型品を中心に年々増加している。しかしながら、オレフィン系樹脂は分子鎖中に極性基を含まないため、塗装されにくく、接着等が困難であるという欠点を有している。このため、ポリプロピレン系の塗装や

接着の場合には、プライマー又はワンコートとして塩素化ポリプロピレンを主成分とした樹脂を使用するのが一般的である。しかし、塩素化ポリプロピレンはトルエン・キシレン等の芳香族系有機溶媒を使うのが一般的であり、安全衛生・環境汚染面から問題があった。

【0003】そこで、塩素化ポリプロピレンの水性分散液を製造する試みがなされてきている。カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンの水分散物（特公平8-6009）、樹脂組成物エマルジョンの製造法（特許2727032）、反応性界面活性剤の使用（特許2603173）等が提案されている。

【0004】近年、これら環境問題から特に自動車内装用途では、水性化がさかんに検討されている。この場合、求められる性能として、付着性のみならず柔軟性も必要である。しかし、近年の自動車内装用塗料における塗膜の柔軟性改善要求を満たすうえでも、柔軟性付与成分が必要である。しかし、上記塩素化ポリプロピレン単独の水性樹脂分散液はポリプロピレンへの密着性は良好なものの柔軟性は改善できない。さらに、上記塩素化ポリプロピレン単独の水性樹脂分散液はポリプロピレン以外への素材、特に靴に用いられているエチレン-酢酸ビニル共重合（以下EVAと記す）への密着性は悪い。

【0005】一方、EVA共重合体エマルジョンについては、紙とOPPフィルム及び木材用の水系接着剤（特開昭62-135583、特開平6-65550）等の発明があるがオレフィン用途には無い。また、ポリオレフィン基材に対する水系接着剤として、アクリル酸エステル系共重合体に塩素化樹脂を混合した水系接着剤（特許2561495号）が提案されているが、トルエン及びキシレン等の芳香族溶媒を塩素化樹脂に対して2～20重量倍添加しているため完全な水系とは言いがたい。また、用いられている塩素化樹脂が酸変性されていないために、接着剤用途のみ使用可能であり、プライマーとして使用する場合には、上塗り塗料との付着性が悪く実用上問題がある。

【0006】また、塩素化ポリオレフィンの水性分散液及びEVA共重合体の水性分散液を混合した系については、水溶性ポリエチレンプライマー組成物（特開平4-351681）及びポリオレフィン用水系接着剤組成物及びプライマー（特開平6-25628）が提案されている。しかし、前者は水性分散液製造時に原料樹脂の溶解性をあげるため大量の芳香族溶媒を用いて水溶化した溶剤型ポリエチレンプライマーの提供であり、水系分散液とは言い難い。

【0007】一方、後者は、塩素化ポリオレフィン濃度が5～25%の界面活性剤溶液（成分1）を2～50重量部調製し、EVA共重合体エマルジョン50～98重量部（成分2）と混合している。したがって、成分1が少ない場合には、ポリオレフィンへの接着性が劣り、一方成分1を多く含む場合には、相対的に界面活性剤の量が多くなるため、プライマーとして使用した場合には耐水性に劣る

事は容易に類推できる。また、プライマーとして使用する場合、1,1,1-トリクロロエチレン等の塩素化溶媒で予備洗浄処理を必要としており、工程上煩雑である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリオレフィン系樹脂の成型又はフィルムに対し、塗料、インキ又は接着剤のプライマー用途として優れた付着性、塗膜外観、耐溶剤性を有し、かつ柔軟性の良好な塗膜を与える水性分散液に関するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記問題点を解決するため本発明者等は鋭意研究した結果、塩素含有率が15～35重量%である塩素化ポリオレフィンとエチレン-酢酸ビニル共重合体を90/10～10/90の混合比からなる水性分散液により達成できる事を見出した。

【0010】即ち、塩素化ポリオレフィン成分としては、塩素含有率が15～35重量%である塩素化ポリオレフィンで、好ましくはカルボン酸変性されたもので、酸価が10～100、数平均分子量が2000～40000である。一方、エチレン-酢酸ビニル共重合体成分は、カルボン酸変性されたものが好ましい。上記(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンと(B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体の混合物を塩基性物質で中和し、非イオン界面活性剤を使って、水に分散させた水性分散液は、ポリオレフィン系樹脂の成型物又はフィルムに対し、塗料、インキ又は接着剤のプライマー用途として密着性、柔軟性、塗膜外観の良好な塗膜を与える事を見出した。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる水性分散液は、(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンと(B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体の混合物を主成分とする。以下に詳細に説明する。

【0012】(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィンをクロロホルム等の塩素に不活性な溶剤に溶解させ、塩素ガスを吹き込んで塩素化して得られるもので、塩素化の前あるいは後に不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト共重合する事により、カルボキシル基を導入することができる。

【0013】ポリオレフィンとは、エチレン若しくはポリプロピレンの単独共重合体、又はエチレン若しくはプロピレンのコモノマー、例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ブテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などの炭素数2以上、好ましくは2～6の α -オレフィンコモノマーのランダム共重合体であり、ブロック共重合体よりはランダム共重合体の方が好ましい。また、コモノマーを2種類以上共重合しても良い。

【0014】(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、15重量%未満では、融点、熔融粘度が高すぎて水分散がうまく行えない。35重量%を越える

と基材への密着性が劣るようになる。好ましくは18～28重量%である。

【0015】カルボン酸変性ポリオレフィンとは、上記ポリオレフィンを α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物でグラフト反応により変性を行ったポリオレフィンである。

【0016】(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンの酸価は10～100が好ましく、酸価が10未満では極性材料への接着性が劣り、酸価が100を越えるとポリプロピレンへの接着性が劣るようになる。

【0017】ポリオレフィンの変性に用いられる α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸及びこれらの酸無水物等が挙げられる。その他、これらカルボン酸のエステルも挙げられる。これらのうち、酸無水物が好ましい。ポリオレフィンに α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する方法は公知の方法(例えば特許2019232号)で行えば良い。例えば、ポリオレフィンを融点以上に加熱溶解させてラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合させる方法によって行うのが好ましい。

【0018】また、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合した塩素化ポリオレフィンの数平均分子量は2000ないし40000が好ましく、2000未満では凝集力が不足してポリオレフィン樹脂に対する密着力が悪くなり、40000を越えると水に分散させる時の操作性が悪くなり好ましくない。分子量をこの範囲に抑える為には、原料の分子量やグラフト反応を行う時の条件を選択することで可能であり、また一旦原料の分子量を下げた後グラフト反応を行うと言う方法でも可能である。なお、数平均分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定することができる。

【0019】(B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の方法で製造できる。例えば、特開平3-112836のようにEVAをトルエン又はキシレン等の芳香族炭化水素類に溶解させ、メチルアルコール又はエチルアルコール等の低級アルコール等を加え、特定量の水の存在下でアルカリアルコラート触媒を用いてケン化反応させる。得られたケン化物を、不飽和カルボン酸又はその酸無水物、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸及びこれらの酸無水物等及びこれらカルボン酸のエステルも挙げられ、これらとラジカル開始剤と共に反応させる事により得る事ができる。

【0020】(B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含量は好ましくは5～60重量%で、酢酸ビニル含量が5重量%未満になると溶解しづらいため製造上難しく、60重量%を越えるとオレフィン系樹脂成型物、フィルムへの付着性が不十分である。酸価

は好ましくは1~60が望ましく、1未満では水分散が難しく、60を越えると耐水性が悪くなる。

【0021】本発明において、水性分散液は、特許2700526記載のような公知の方法により得る事ができる。すなわち、(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィン又は(B)カルボン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体を(A)/(B)=90/10~10/90の割合で混合し、約100℃で熔融させ、非イオン界面活性剤及びカルボキシル基に対して0.4~1.5化学当量の塩基性物質を加えて熔融混練し、熔融状態において、80~98℃の水を加えて、W/O型の分散体を形成させ、続いて水を加えながらこれをO/W型の分散体に転相させ、必要に応じて追加量の水を添加することにより、本発明の水性分散体を得る事ができる。

【0022】また、二軸押出機を用いて、(A)/(B)=90/10~90/10の割合で混合し熔融混練した後、非イオン界面活性剤及び塩基性物質を加えて熔融混練した後、水を加えてW/OからO/Wへ転相させることにより、本発明の水性分散体を得る事ができる。

【0023】なお、(A)及び(B)成分は、単独で熔融し、上記方法で、水性分散液を得た後、(A)/(B)=90/10~10/90の割合で混合しても良い。

【0024】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等が例示できる。非イオン界面活性剤はHLBの異なる2種類を混合して用いても良い。また、非イオン界面活性剤を主体として少量のアニオン性界面活性剤を併用しても良い。

【0025】用いる界面活性剤の量は、(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィン及び(B)カルボン酸変性EVAである樹脂構成成分に対して1~25重量%が好ましく、特に3~15重量%が望ましい。上記界面活性剤の量が1重量%未満だと水性分散液の安定性が悪くなり、25重量%を越えると塗膜の付着性、耐水性が悪くなる。

【0026】塩基性物質を加えるのは、カルボキシル基を中和し、イオン化して水への分散を良好にするためであり、塩基性物質を加えないと安定性の良い分散液が得られない。塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、モルホリン等を例示できる。

【0027】用いる塩基性物質の量は、用いる(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィン及び(B)カルボン酸変性EVAである樹脂構成成分のカルボキシル基に対

して0.4~1.5化学当量である事が好ましい。0.4化学当量未満や1.5化学当量を越える量を用いた場合には、得られる水性分散液の安定性が悪い。

【0028】(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンが90%を越えた場合、(B)カルボン酸変性EVAの効果十分でなく、柔軟性が不足し、かつ特にEVA基材への付着性が悪い。一方(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィンが10%未満では、特にポリプロピレン系基材への付着性が低下する。

【0029】このようにして得られた水性分散液は、ポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン及びEVA基材に対する密着性が優れており、塗膜の柔軟性に優れかつ粒子径が小さく安定性も良好である。本発明の水性分散液は、そのままでも顔料を混ぜて使用しても良く、他の水性樹脂をブレンドしても良い。

【0030】本発明の水性分散液は、上塗り塗料の成分、ポリオレフィンフィルム用のコーティング剤、インキ樹脂成分あるいは樹脂成型用、特に自動車内外装材料であるポリオレフィン系樹脂成型品用のプライマーとして使用する事ができる。また素材がEVAである靴の接着剤用プライマーとしても使用する事ができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【0032】〔製造例1〕数平均分子量が30000であるアイソタクチックポリプロピレン500gを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180℃で一定に保たれた油浴中で完全に溶解した。フラスコ内の窒素置換を約10分間行った後、攪拌を行いながら無水マレイン酸20gを約5分間かけて投入し、次にジ-tert-ブチルパーオキシド2gを10mlのヘプタンに溶解し、滴下ロートにより約30分間かけて投入した。この時、系内は180℃に保たれ、さらに1時間反応を継続した後、アスピレータでフラスコ内を減圧しながら、約30分間かけて、未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次に、この生成物を反応釜に約300g投入し、5リットルのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下で十分に溶解した後、紫外線を照射しつつ、塩素含有量が24重量%になるようにガス状の塩素を反応釜底部より吹き込んだ。反応終了後、二軸押出機を用いて溶媒であるクロロホルムを減圧留去し、カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの固形品ペレットを得た。このものの酸価は26、融点は90℃、数平均分子量は28000であった。

【0033】〔製造例2〕数平均分子量が30000であるエチレン含有量6.1mol%であるエチレン-プロピレン共重合体500gを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180℃で一定に保たれた油浴中で完全に溶解した。フラスコ内の窒素置換を約10分間行った後、攪拌を行いながら無

水マレイン酸33gを製造例1と同様にグラフト共重合させた。次に、この生成物を反応釜に約300g投入し、製造例1と同様な操作で塩素含有量が18重量%になるようにガス状の塩素を反応釜底部より吹き込んだ。反応終了後、二軸押出機を用いて溶媒であるクロロホルムを減圧留去し、カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレンの固形品ペレットを得た。このものの酸価は62、融点は72℃、数平均分子量は22000であった。

【0034】〔製造例3〕酢酸ビニル含量28重量%のEVAをケン化し、ケン化度20のケン化EVAを得た。このケン化EVA100重量部に対し、無水マレイン酸1重量部、ベンゾイルパーオキサイド0.2重量部をよく混合し、150℃に設定された押出機で混練押出する事により、メルトフローレートが7.0g/10分で無水マレイン酸がグラフトされた酸価5のカルボキシル変性EVAを得た。

【0035】〔製造例4〕酢酸ビニル含量28重量%のEVAをケン化し、ケン化度20のケン化EVAを得た。このケン化EVA100重量部に対し、無水マレイン酸2重量部、ベンゾイルパーオキサイド0.2重量部をよく混合し、150℃に設定された押出機で混練押出する事により、メルトフローレートが5.0g/10分で無水マレイン酸がグラフトされた酸価10のカルボキシル変性EVAを得た。

【0036】〔製造例5〕酢酸ビニル含量42重量%のEVAをケン化し、ケン化度40のケン化EVAを得た。このケン化EVA100重量部に対し、無水マレイン酸3重量部、ベンゾイルパーオキサイド0.2重量部をよく混合し、150℃に設定された押出機で混練押出する事により、メルトフローレートが10.0g/10分で無水マレイン酸がグラフトされた酸価15のカルボキシル変性EVAを得た。

【0037】〔実施例1〕製造例1で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)85g及び製造例3で得たカルボン酸変性EVA(B)15gを攪拌機付のフラスコに取り、100℃に加熱溶融させた。その後、非イオン性界面活性剤10gを加えてよく攪拌し、モルホリン1.5g(0.7化学当量)を添加した。温度を100℃に保ち、強く攪拌しながら、90℃の水を少量ずつ加えた。粘度は上昇したが、そのまま水を加え続けると粘度は低下した。水を150g加えたところで内容物を取りだし、乳白色のエマルションを得た。

【0038】〔実施例2〕製造例1で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)70g及び製造例3で得たカルボン酸変性EVA(B)30gにした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0039】〔実施例3〕製造例1で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)50g及び製造例3で得たカルボン酸変性EVA(B)50gにした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0040】〔実施例4〕製造例1で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)30g及び製造例3で得たカルボン酸変性EVA(B)70gにした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0041】〔実施例5〕製造例2で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)85g及び製造例3で得たカルボン酸変性EVA(B)15gにした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0042】〔実施例6〕製造例2で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)15g及び製造例3で得たカルボン酸変性EVA(B)85gにした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0043】〔実施例7〕製造例2で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)70g及び製造例4で得たカルボン酸変性EVA(B)30gにした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0044】〔実施例8〕製造例2で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)70g及び製造例5で得たカルボン酸変性EVA(B)30gにした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0045】〔比較例1〕製造例1で得たカルボン酸含有塩素化ポリオレフィン(A)100gを実施例1と同様な操作を行い、乳白色の水性分散液を得た。

【0046】〔比較例2〕製造例3で得たカルボン酸変性EVA(B)100gを実施例1と同様な操作を行い、乳白色の水性分散液を得た。

【0047】〔実施例9〕比較例1, 2で得られた水性分散液を(A)/(B)=70/30で混合して、乳白色の水性分散液を得た。

【0048】〔実施例10〕製造例1で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)及び製造例5で得たカルボン酸変性EVA(B)にした以外は、実施例1と同様な操作を行い、乳白色のエマルションを得た。

【0049】〔比較例3〕製造例1で得たカルボン酸変性塩素化ポリオレフィン(A)70g及び市販の無変成EVA(V5772ET、酸価0、三井デュボンケミカル(株))30gを実施例1と同様な操作を行った。

【0050】〔試験例1〕各水性分散液の50℃・1ヶ月後における保存安定性結果を表1に示す。比較例3のみ水性分散液は2層分離したものしか得られなかった。

測定方法

・外観：目視にて判定。

・pH：25℃の恒温槽に約1時間浸漬した後、pH計にて測定。

・平均粒子径：ゼーターサイザー(測定範囲1μm以下、MARVARON製)にて測定。

【0051】〔試験例2〕実施例1～10の水性分散液及び比較例1, 2の水性分散液をろ過した液をポリプロピレン樹脂板にスプレー塗装し、80℃で30分乾燥した。

次に、二液ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温

で放置し、熱風乾燥器を用いて、80℃で30分間乾燥した。得られた塗装板を室温で1日間放置した後、塗膜の試験を行った。結果を表2に示す。

【0052】試験方法は以下の通りである。

・付着性

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて2mm間隔で100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180度方向に引き剥がし、残存する基盤目の数を数えた。剥がれなかった基盤目数が100なら○、99以下は×とした。

・耐ガソリン性

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて、次いでレギュラーガソリン中に2時間浸漬した後の塗膜の切れ目の状態を目視で観察した。塗膜表面に変化が見られない場合には○、フクレ・剥がれ等の外観に変化を生じた場合には×とした。

・柔軟性

塗装されたポリプロピレン板を-20℃の冷凍庫に1時間放置した後、すばやくデュボンの衝撃試験機にセットし、塗装されたポリプロピレン板を基準として高さ50cmの位置から500gの硬球を落下させて、塗膜に割れの生じないものを○、塗膜に割れが生じたものを×とした。

【0053】〔試験例3〕実施例1～10の水性分散液及び比較例1、2の水性分散液をろ過した液をEVA基材にスプレー塗装し、80℃で30分乾燥した。次に、二液ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温で放置し、熱風乾燥器を用いて、80℃で30分間乾燥した。得られた

塗装板を室温で1日間放置した後、塗膜の試験を行った。塗料試験結果を表2に示す。

【0054】試験方法は以下の通りである。

・付着性

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて2mm間隔で100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180度方向に引き剥がし、残存する基盤目の数を数えた。剥がれなかった基盤目数が100なら○、99以下は×とした。

10 【0055】〔試験例4〕実施例1～10の水性分散液及び比較例1、2の水性分散液を靴用基材のEVA発泡体に乾燥膜厚10μmになるように塗布し、60℃で10分乾燥した。なお比較として、一般的に使用されている溶剤系プライマー（エポキシ樹脂系）を塗布した。その後、水系ウレタン系接着剤100部に対して硬化剤（脂肪族系ポリイソシアネート）5部を混合したものをEVA基材に100g/m²になるように塗布した。一方、EVA基材に貼り付ける塩ビレザーに、EVA基材と同様に水系接着剤及び硬化剤を100g/m²になるように塗布した。その後、それぞれ60℃、10分間乾燥後両者の塗布面同士（EVA基材/塩ビレザー）を貼り合わせた。

【0056】その後、試験片を1cm幅になるように切断し、テンシロンを用いて5kg重、100mm/minの条件でEVA基材及び塩ビレザーを引き剥がし、その剥離強度を測定した。3回試験を行い、その平均値を結果とした。結果を表3に示す。

【0057】

【表1】表1 保存安定性結果

組成物	A成分	B成分		成分比 (A)/(B)	50℃・1ヶ月後		
	塩素含有率%	酢酸含有%	酸価		外観	pH	平均粒径 μm
実施例1	24.0	28	5	85/15	○	7.5	0.15
実施例2	24.0	28	5	70/30	○	7.7	0.16
実施例3	24.0	28	5	50/50	○	8.0	0.19
実施例4	24.0	28	5	30/70	○	8.0	0.20
実施例5	18.0	28	5	85/15	○	7.5	0.11
実施例6	18.0	28	5	15/85	○	8.0	0.20
実施例7	18.0	28	10	70/30	○	7.5	0.10
実施例8	18.0	42	15	70/30	○	7.5	0.10
実施例9	18.0	28	5	70/30	○	7.5	0.15
実施例10	24.0	42	15	70/30	○	7.5	0.11
比較例1	24.0	—	—	100/0	○	7.4	0.10
比較例2	—	28	5	0/100	○	8.3	0.21
比較例3	24.0	33	0	70/30	二層分離	—	—

【0058】測定方法

50 ・外観：目視にて判定。外観変化無：○

・pH：25℃の恒温槽に約1時間浸漬した後、pH計にて測定。

ARVARON製)にて測定。

【0059】

・平均粒子径：ゼーターサイザー(測定範囲1μm以下、M

【表2】表2 塗料化試験結果

組成物	成分比 (A)/(B)	基 材			
		ポリプロピレン			EVA
		付着性	耐カッソ性	柔軟性	付着性
実施例1	85/15	○	○	○	○
実施例2	70/30	○	○	○	○
実施例3	50/50	○	○	○	○
実施例4	30/70	○	○	○	○
実施例5	85/15	○	○	○	○
実施例6	15/85	○	○	○	○
実施例7	70/30	○	○	○	○
実施例8	70/30	○	○	○	○
実施例9	70/30	○	○	○	○
実施例10	70/30	○	○	○	○
比較例1	100/0	○	○	×	×
比較例2	0/100	×	—	—	○

【0060】

【表3】表3 引っ張り試験結果

組成物	成分比 (A)/(B)	引っ張り強度 kg/cm
実施例1	85/15	2.0
実施例2	70/30	2.4
実施例3	50/50	2.2
実施例4	30/70	2.1
実施例5	85/15	2.0
実施例6	15/85	2.0
実施例7	70/30	2.3
実施例8	70/30	2.4
実施例9	70/30	2.4
実施例10	70/30	2.0
比較例1	100/0	0.2
比較例2	0/100	1.2
溶剤系プライマー		2.0

【0061】表2から、(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィン単独では、柔軟性は得られず、EVA基材に対して付着性がない。また、(B)カルボン酸変性EVA単独では、ポリプロピレン基材に対して付着性がない。一方、本発明である(A)カルボン酸変性塩素化ポリオレフィン及び(B)カルボン酸変性EVAを併用した水性分散液は両者に対して有用であることがわかる。

30 さらに、表3の結果から、本発明である水性分散液は溶剤系プライマーと同等の引っ張り強度を有する。

【0062】

【発明の効果】本発明により、ポリオレフィン系樹脂の成型又はフィルムに対し、塗料、インキ又は接着剤のプライマー用途として優れた付着性、塗膜外観、耐溶剤性を有し、かつ柔軟性の良好な塗膜を与える水性分散液に関するものである。すなわち、ポリプロピレン樹脂へは塗膜の密着性のみならず柔軟性付与効果を与え、かつ靴等に用いられるEVA系樹脂へも優れた接着力を有する

40 水性分散液を得る事ができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C09D 5/00
5/02

識別記号

FI

C09D 5/00
5/02

ターマコード(参考)

D

7/12
123/26
123/28

7/12
123/26
123/28

Z

(72)発明者 小山 欽一郎
山口県岩国市飯田町 2-8-1 日本製紙
株式会社化成成品開発研究所内
(72)発明者 村本 博則
山口県岩国市飯田町 2-8-1 日本製紙
株式会社化成成品開発研究所内

Fターム(参考) 4F070 AA12 AA13 AA15 AA16 AB03
AB04 AB09 AC13 AC46 AC84
AE14 CA02 CB02
4J002 BB21W BB21X BB24W CH023
DE056 EH047 EN026 EN106
EU236 FD206 FD313 FD317
GH00 GJ01 HA07
4J038 CB141 CB171 GA06 HA176
HA316 JB03 JB09 KA02
KA09 MA08 MA10 NA01 NA04
NA11 NA12 NA27 PB02 PB07
PC08
4J100 AA02P AA03P AA03Q AA04P
AA07P AA15P AA16P AA19P
AD02Q AG04Q BA16H BA17H
BA18H BB01H BC55H CA01
CA04 CA31 HA08 HA11 HA21
HA57 HB39 HB43 HC29 HC30
HC34 HC43 JA01 JA03